

# METHOD FOR REMOVING ASH RESIDUE OF PHOTORESIST

**Publication number:** JP2000241992 (A)

**Publication date:** 2000-09-08

**Inventor(s):** BERRY IVAN LOUIS III; ROUNDS STUART NATHAN;  
OWENS MICHAEL SHAWN; HALLOCK JOHN SCOTT;  
DAHIMENE MAHMOUD

**Applicant(s):** EATON CORP

**Classification:**

**- international:** *H01L21/302; G03F7/42; H01L21/02; H01L21/027;  
H01L21/304; H01L21/306; H01L21/3065; H01L21/311;  
H01L21/3213; G03F7/42; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/42;  
H01L21/027; H01L21/3065*

**- European:** H01L21/02F4B2; G03F7/42P; H01L21/311C2B

**Application number:** JP20000042903 20000221

**Priority number(s):** US19990120866P 19990219

**Also published as:**



EP1032026 (A2)



EP1032026 (A3)



EP1032026 (B1)



KR20000058107 (A)

Abstract of **JP 2000241992 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To safely and economically remove fluorine-containing residue from a semiconductor substrate. **SOLUTION:** The temperature of a semiconductor substrate is made higher than ambient temperature, and a gas and/or vapor to which fluorine-containing residue on the substrate exhibits reactivity is applied to the residue for a sufficient period of time to attain at least one of the volatilization of the residue immediately after exposure to UV and the impartation of sufficient hydrophilic property to remove the residue with deionized water to the residue. The gas and/or vapor is preferably at least one selected from the group comprising amines, alcohols, thiols, ammonia, sulfur dioxide, sulfur dioxide with oxygen, sulfur trioxide, hydrogen sulfide, carbon dioxide, carbon monoxide, carbon disulfide, carbonyl sulfide, hydrogen peroxide and water.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-241992  
(P2000-241992A)

(43) 公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/42		G 0 3 F 7/42	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 2 A
21/3065		21/302	H

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-42903(P2000-42903)  
(22) 出願日 平成12年2月21日(2000.2.21)  
(31) 優先権主張番号 60/120866  
(32) 優先日 平成11年2月19日(1999.2.19)  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390033020  
イートン コーポレーション  
EATON CORPORATION  
アメリカ合衆国, オハイオ 44114, クリ  
ーブランド, イートン センター (番地  
表示なし)  
(72) 発明者 イヴァン ルイ ベリイ ザ サード  
アメリカ合衆国, メリーランド 21042,  
エリコット シティ, フロント ヒル ド  
ライヴ 3716  
(74) 代理人 100068618  
弁理士 尊 経夫 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジストの灰残渣除去の方法

(57) 【要約】

【課題】 安全でかつ経済的に半導体基板からフッ素含有残渣を除去し得る方法を提供する。

【解決手段】 半導体基板の温度を周囲温度に対して高められたレベルにし、かつ前記残渣を紫外線に曝露すると同時に、残渣を揮発させることまたは残渣を脱イオン水で除去し得るのに十分な親水性にすることの少なくとも一方を為すのに十分な期間、前記残渣が反応性を示す気体および/または蒸気を、前記残渣に適用することよりなる段階からなる方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基板からのフッ素含有残渣の除去を可能にする方法であって、

前記基板の温度を周囲温度に対して高められたレベルにし、かつ前記残渣を紫外線に曝露すると同時に、残渣を揮発させることまたは残渣を脱イオン水で除去し得るのに十分な親水性にすることの少なくとも一方を為すのに十分な期間、前記残渣が反応性を示す気体および／または蒸気を、前記残渣に適用することよりなる段階からなる方法。

【請求項 2】 気体および／または蒸気はアミン、アルコール、チオール、アンモニア、二酸化硫黄、二酸化硫黄と酸素、三酸化硫黄、硫化水素、二酸化炭素、一酸化炭素、二硫化炭素、硫化カルボニル、過酸化水素、および水よりなる群から選択された少なくとも 1 種からなる請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 残渣を紫外線で一様に覆うことによって、前記残渣を紫外線に曝露する請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】 気体および／または蒸気を適用する前に、フォトレジスト上で灰化処理を行う請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】 気体および／または蒸気がアンモニア、水素、および二酸化硫黄の群から選択される請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】 気体および／または蒸気を適用した後に基板を脱イオン水で濯ぐ請求項 2 記載の方法。

【請求項 7】 気体および／または蒸気を適用した後に基板を脱イオン水で濯ぐ請求項 4 記載の方法。

【請求項 8】 気体または蒸気がアンモニアである請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】 アンモニアは窒素と混合されている請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】 アンモニアおよび窒素の混合物を大気圧で適用する請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】 半導体ウエファァーを加工処理する方法であってフォトレジストで前記ウエファァーをコートすること；紫外線で前記フォトレジスト上にパターンを画像形成すること；前記フォトレジストを現像すること；前記フォトレジストを硬化焼付または安定化させること前記ウエファァー上に集積回路構成要素を形成すること、ならびに

a) 前記フォトレジスト上で、灰化処理を行い残渣以外のフォトレジストを除去すること、および

b) 基板の温度を周囲温度に関して高められたレベルにし、かつ前記残渣を紫外線で一様に覆うと同時に、前記残渣を揮発させることまたは前記残渣を脱イオン水で除去し得るのに十分な親水性にすることの少なくとも一方を為すのに十分な期間、アミン、アルコール、チオール、アンモニア、二酸化硫黄、二酸化硫黄と酸素、三酸化硫黄、硫化水素、二酸化炭素、一酸化炭素、二硫化炭

素、硫化カルボニル、過酸化水素、および水よりなる群から選択された気体および／または蒸気を前記残渣に適用することにより前記残渣を除去すること、によって前記ウエファァーから前記フォトレジストを除去することよりなる段階からなる方法。

【請求項 12】 気体を適用した後に基板を脱イオン水で濯ぐ請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】 気体がアンモニア、水素、および二酸化硫黄よりなる群から選択される少なくとも 1 種を含む請求項 11 記載の方法。

【請求項 14】 気体を適用した後に基板を脱イオン水で濯ぐ請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】 気体がアンモニアである請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】 アンモニアは窒素と混合されている請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】 アンモニアおよび窒素の混合物を大気圧で適用する請求項 16 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体デバイスの加工処理に関し、およびフォトレジストをストリッピングし、残渣を除去し、またはウエファァー表面を洗浄する、改良した方法を示すものである。

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】

【0002】集積回路の製造において、集積回路パターンを形成するためにフォトリソグラフィの技術が必要とされる。この技術では実際、半導体ウエファァーはフォトレジストでコートされる。次いでフォトレジストをマスクを透過する紫外線に曝露して、それにより所望のパターンがフォトレジスト上に画像形成される。このことがフォトレジストの曝露された領域の溶解度の変化を引き起こし、それにより適当な現像剤による現像後に所望のパターンがウエファァーに固定され、その後ウエファァー上のフォトレジストは、それが次の工程に耐えられるように硬化焼付又は光安定化され得る。

【0003】集積回路構成要素が形成された後、既にフォトレジストはその有益な目的を務めたので、該フォトレジストをウエファァーから除去する（ストリップする）ことが一般的には必要である。フォトレジストがストリップされ得るのが比較的容易であるかまたは困難であるかは、プラズマエッチングまたはイオン注入法の間にフォトレジストにおいて引き起こされる物理的および化学的变化の程度および架橋がフォトレジストにおいて生じた程度に依存する。即ち、硬化焼付の著しい程度および、いっそう大きい程度という点では、プラズマエッチングおよびイオン注入法は、フォトレジストにおける物理的および化学的变化を引き起こしてストリッピングを特に困難にすることが一般に知られている。

【0004】フォトレジストがその目的を務めた後のウ

エフアーからの該フォトレジストのプラズマ灰化は、一般に酸素プラズマにより除去できない粘着性のフッ化物を含む残渣をしばしば生じることが見出されている。これらの残渣がより早期のフッ素に基づくプラズマエッチング段階の間に発生したフッ素含有物質のかなりの量を含むため、これらは一部分は除去が困難である。スパッターした金属または他の無機物質の混入により残渣は除去に対しいっそう抵抗性を与えられ得る。この問題を扱うために、ある者は例えばアミンベースの溶媒（例えば、ワング, Y (Wang, Y); グラハム, S. W. (Graham, S. W.); チャン, L. (Chan, L.); ルーング, S.

J. (Loong, S. J.), Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 4, April 1977参照)を利用する湿式洗浄法を行っている。しかしこの取り組みは多量の危険な化学物質の使用を伴いおよびそれらの費用のかかる処分を必要とするので本質的に望ましくない。湿式洗浄法については、おそらく処理費用がかからないので究極的には水のみの濯ぎが健康および経済的な観点から最も許容されるべきであろう。しかし粘着性のレジスト残渣の疎水の性質はそれらを純水で影響されなくしている。従って、本発明の目的はフッ素含有残渣を除去する改良した方法を提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記目的は、残渣で汚染されたウエファアーを熱、紫外線および反応性の気体および／または蒸気の組合せに曝露する、フォトレジストの灰残渣を除去するための改良した方法を提供することにより達成される。この組合せ処理は残渣を揮発させるかまたはそれをより親水性にし、そして脱イオン水で濯ぐことによってより除去しやすくする。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明は添付する図面を参照することによってより良く理解できるであろう。図1は灰化処理の実施後に残っている残渣を示すワイングラス状ヴァイア(wineglass via)の顕微鏡写真である。図2は本発明の方法を行った後の図1に示した同じワイングラス状ヴァイアの顕微鏡写真である。

【0007】上で検討したように、ウエファアーが受けた工程によって、フォトレジスト（およびそれらの副産物）のストリッピングは特に困難であり得る。フォトレジストの硬化焼付および光安定化、ならびにプラズマエッチングおよびイオン注入はフォトレジストにおける物理的および化学的变化を引き起こすこれらの方法の具体例であり、フォトレジストをストリップすることをより困難にしている。

【0008】デバイスの寸法がより小さくなったので、プラズマエッチングの処方では所望の選択性および限界寸法(Critical Dimension(CD))調節を得るために側壁パッシベーション(sidewall passivation)をますます利用するように処方されている。代表的にはこれはより遅い

腐蝕速度が望ましい表面上の選択的なポリマー付着を可能にする腐蝕化学を使用することにより達成される。例えば、SiO<sub>2</sub>の異方性エッチングを達成するため、C, F, H含有気体混合物を使用することができる。代表的には、フッ素はプラズマにおける主な腐蝕成分である。解離したCF<sub>x</sub> (x=1, 2および3)分子は、接点またはヴァイアホール(via holes)の底部および垂直方向の側壁におけるフッ素含有付着物の形成の原因となる。付着と腐蝕の間の競争は、腐蝕プロファイル(etch profile)を調節するために使用される。

【0009】ある場合では、工程の終わりに向けて、オーバーエッチング状態(over-etchphase)の間に、曝露された下層からAlのような非揮発性金属がホールドの底からスパッターし、そしてパッシベートされた側壁上に再付着する。この結果は、代表的には、ヴァイアホールに残存する金属が埋め込まれた(metal-inbedded)フッ素含有残渣が生じる。同様のスキームは金属およびポリシリコン腐蝕のために使用される。

【0010】このような残渣は一般に酸素プラズマによっては除去することはできない。しかし、代表的にはフッ素含有プラズマによる方向性イオン衝撃(directional ionbombardment)は接点およびヴァイアホールの底部からそれらを除去するのに有効である。が、小さい入射角のため側壁からは除去できない。図1はフッ素含有気体を使用するプラズマ分離形プラズマアッシャー(downstream plasma asher)により灰化処理を行うことによって最上層のポリマーが除去された後の”ワイングラス状”ヴァイアの顕微鏡写真である。ヴァイアの底部および側壁の低い部分において残存している残渣があることは特筆される。

【0011】本発明によれば、この残渣は熱、紫外線および反応性の気体および／または蒸気の組合せに曝露することによって除去される。このような反応性の気体および蒸気はアンモニア、アミン、二酸化硫黄、二酸化硫黄と酸素、三酸化硫黄、硫化水素、二酸化炭素、一酸化炭素、二硫化炭素、硫化カルボニル、アルコール、チオール、過酸化水素、および水を含むが、これらに限定されない。好ましい処理剤はアンモニア、ヒドラジン、および二酸化硫黄を含むものである。これらの化学物質は稀釈形態（即ち、不活性キャリアガス中に）および／または混合物で、およびさまざまな圧力において使用できる。稀釈形態でのそれらの使用はしばしば、蒸気への不慮の曝露に関する危険を実質的に減少させると同時に所望の処理を行うために十分である。同時に、紫外線源と残渣の間の雰囲気によって紫外線吸収を最小にする減圧下で処理を達成できることは有利であり得る。本発明の方法を実施する際には、気体を基板に、該基板物質を紫外線で照射しおよび高められた温度にしながら適用する。紫外線は残渣を一様に覆う(blanket)ように適用される；このためレーザーは代表的には適当な光源ではな

い。しかしながら種々の光源、例えば強力水銀アークランプ、マイクロ波励起プラズマランプ、エキシマーランプおよび様に覆うような照射 (blanketing irradiation) を与え得る他の強力紫外線光源が使用できる。

【0012】前記物質は様々な方法によって高められた温度に加熱できる。1つの具体例によれば、ウェファァーは反応性気体(類)を適用すると同時に、温度一制御されたチャックに置かれそして紫外線および赤外線を放射する光源で照射される。赤外線はウェファァーを加熱し、および昇温の量は温度制御チャックの大きさ (mass) によって制御される。このようなシステムは米国特許第4,548,688号公報に光安定化チャンバーに関し開示されており、その内容は参照によりそのまま本明細書に組込まれる。

【0013】処理中に発生する化学的変化の的確な性質は使用する気体または蒸気の性質、レジスト残渣の性質および紫外線および熱の両方についての強度および曝露時間に依存する。多くの場合、ポリマー残渣はかなり熱的に安定でありおよびほぼ最も低い紫外線に対して透過性である。しかし、それ自体熱的または光化学的に反応性である化学物質の蒸気を使用することにより、高反応性中間体が形成され得、それは次いで残渣と相互に作用を及ぼすことができおよび該残渣をさらに親水性にできる。ヒドラジンの場合、ポリマー表面との紫外線光分解反応により  $N_2H_5$ 、 $\cdot NH_2$ 、 $\cdot H$  (原子状水素)、および  $:NH$  (ニトレン) が形成され、最終的にはアミノ基を取り込ませならびに水素によるフッ素置換が起こることが推測される。同様に、アンモニアは紫外線照射の下で  $\cdot NH_3$  および  $\cdot H$  を発生させ、それは次にヒドラジン光分解生成物と同じ様に反応できることが知られている。

【0014】本発明はノボラックおよびジアゾナフトキノン樹脂に基づくようなi線レジスト、部分的に保護されたポリ (ヒドロキシシスチレン) 樹脂またはヒドロキ

シスチレン/メタクリレートコポリマーに基づくようなディープ紫外線レジストおよびメタクリレートまたはシクロオレフィン樹脂に基づくような193nmレジストを含むがこれらに限定しない様々なタイプのフォトレジストに使用できる。

#### 【0015】

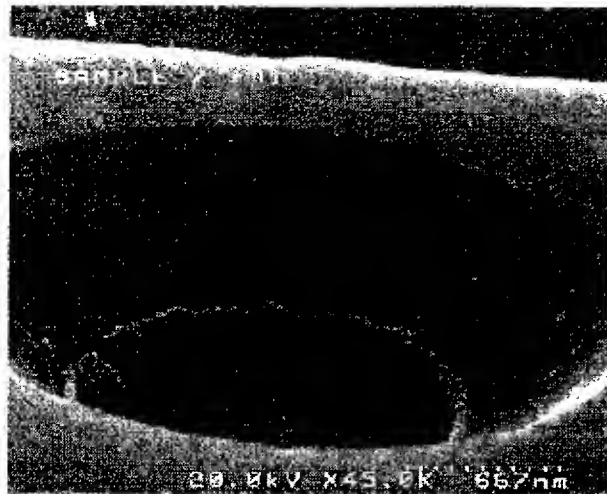
【実施例・発明の効果】具体的方法では、ウェファァーはフォトレジストを灰化しおよびヴァイアホールからのフッ素含有残渣を部分的に除去するためプラズマ分離形プラズマチャンバーで処理される。使用される気体は2000Wのマイクロ波出力を伴う、1.5Torr (199.5Pa) の圧力での  $O_2/N_2/H_2/CF_4$  である。この工程の後、図1に示すように金属含有残渣はホールの底部および側壁の低部域に残る。オーバーエッチングの間のホールの底部からスパッターした比較的高濃度の金属が存在すると信じられている。残存する残渣を除くために、760Torr ( $1.011 \times 10^5$  Pa) および120°Cで、60秒に対し2000 sccmの流量で5%  $NH_3$  および95%  $N_2$  の気体混合物中でウェファァーを紫外線に曝露する。次にウェファァーを脱イオン水で濯いで  $NH_3$  -紫外線により水溶性にされた残渣を除去する。前記した光安定化チャンバー (イートン (Eaton) PCU) は曝露を行うのに使用できる。図2に示すように濯ぎ工程後、ウェファァーには残渣がない。上記の通りフォトレジスト残渣除去の方法が記載された。本発明の精神および範囲から逸脱しない変形は当業者によって想到できる限り、適用されるべき発明は上記特許請求の範囲により定義されると理解するべきである。

#### 【図面の簡単な説明】

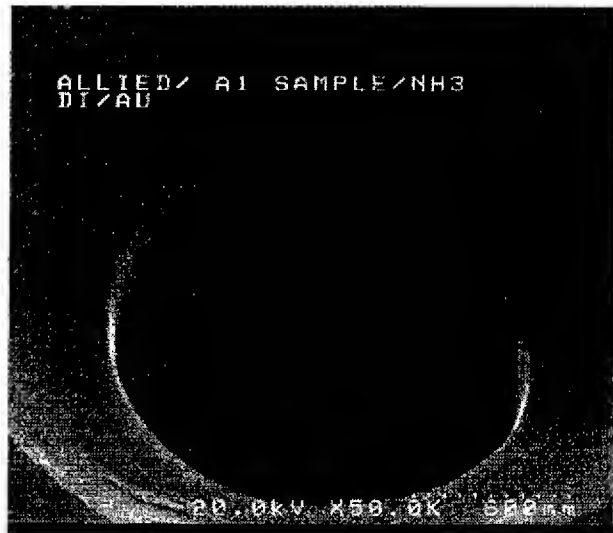
【図1】「最上層のポリマー」を灰化工程で除去した後のワイングラス状ヴァイアの顕微鏡写真である。

【図2】  $N_2/NH_3$ 、UVおよび熱による処理の後のワイングラス状ヴァイアの顕微鏡写真である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(71)出願人 390033020

Eaton Center, Cleveland,  
Ohio 44114, U. S. A.

(72)発明者 スチュアート ナーザン ラウンズ

アメリカ合衆国, メリーランド 21703,  
フレデリック, ハンティング リッジ ト  
ライヴ 622

(72)発明者 マイケル ショーン オウエンズ

アメリカ合衆国, メリーランド 21210,  
ボルチモア, レイク フォールズ ロード  
1214

(72)発明者 ジョン スコット ハーロック

アメリカ合衆国, メリーランド 20854,  
ポトマック, コニストン シーティー.  
10313

(72)発明者 マーマウンド ダヒメン

アメリカ合衆国, メリーランド 20879,  
ガイザースバーグ, ボーイセンベリィ ド  
ライヴ. 18512, ナンバー 195